

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

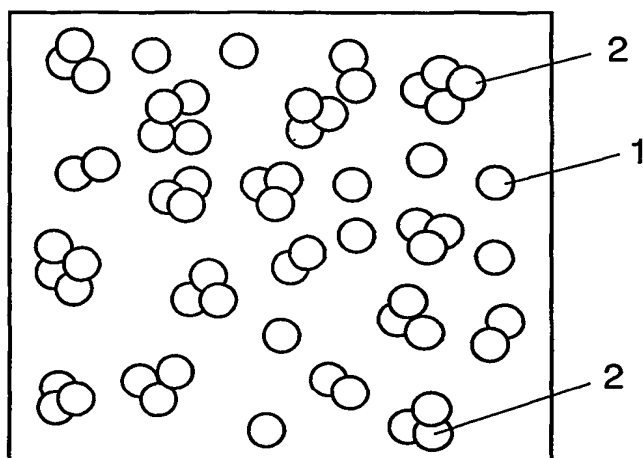
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/066316 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 1/20, H05K 1/11, 3/40, 1/09 (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000460
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-014553 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP  
特願2003-014554 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP  
特願2003-014555 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP  
特願2003-014556 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉田 勇一郎 (SUGITA, Yuichiro) [—/—]. 竹中 敏昭 (TAKENAKA, Toshikaki) [—/—].
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE, METHOD FOR PRODUCING SAME, CIRCUIT BOARD USING SUCH CONDUCTIVE PASTE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 導電性ペースト及びその製造方法並びにその導電性ペーストを用いた回路基板及びその製造方法

凝集度 1.60  
A

A...AGGLOMERATION DEGREE 1.60

(57) Abstract: A circuit formation substrate having high connection reliability is realized by stably forming a via hole conductor of high quality with small variation. A conductive paste characterized by being composed of primary particles and agglomerated particles where the primary particles gathered together and by containing conductive particles having an average particle diameter of 0.5-20  $\mu\text{m}$  and a specific surface area of 0.07-1.7  $\text{m}^2/\text{g}$  and a binder mainly containing a thermosetting resin is disclosed. By using such a conductive paste, a circuit formation substrate having high connection reliability is obtained at low cost.

(57) 要約: 高品質なビアホール導体をバラツキ少なく安定的に形成し、高い接続信頼性を有する回路形成基板を実現する。一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子で構成され、その平均粒径が 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、比表面積が 0.07 ~ 1.7  $\text{m}^2/\text{g}$  の導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されることを特徴とする導電性ペーストを提供し、それを用いて、高い接続信頼性を有し、かつ安価な回路形成基板を提供する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/066316 A1

## 明細書

導電性ペースト及びその製造方法並びにその導電性ペーストを用いた回路基板及びその製造方法

5

## 技術分野

本発明は、各種電子機器に利用される回路形成基板に用いられる導電性ペーストの組成、とりわけ多層基板における各層間を電氣的に接続するためのビアホール充填用として用いることができる導電性ペースト、その導電性ペーストの製造方法並びにその導電性ペーストを用いた回路形成基板及びその製造方法に関する。

10

## 背景技術

近年、電子機器の急速な小型化・高密度化に伴って、電子部品を搭載する回路形成基板も従来の片面基板から両面、多層基板の採用が進み、より多くの回路を基板上に集積可能な高密度回路形成基板の開発が行われている。

15

回路形成基板では、従来広く用いられてきたスルーホール加工とめっきによる層間の接続に代わって、より高密度で所定の位置で層間の接続を実現できる導電性ペーストを用いたインナービアホール構造の回路形成基板が提案されている。

20

インナービアホール構造の回路形成基板は、絶縁性のプリプレグシートの両面に離型性フィルムをラミネート加工により張り付け、このシートにレーザーなどを用いて貫通穴を形成する。この貫通穴に導電性ペーストを充填し、離型性フィルムを剥離した後、このプリプレグシートの両面に金属箔を設置し加熱加圧することにより、貫通穴のビアホール導体（インナービアホール）を介して絶縁基板の両面に電氣的接続を出現させるものである。金属箔を選択的にエッチングすることにより所定のパターンに回路形成することができるものである。

25

以下、従来のインナービアホール構造の回路形成基板の製造方法について図面を参照して説明する。F I G. 7 A ~ F I G. 7 G は、従来の回路形成基板の製造工程を示す工程断面図である。

まず、F I G. 7 A に示すように、例えば P E T（ポリエチレンテレフタレート）フィルムにシリコン系などの離型剤を塗布して形成された離型性フィルム 1 1 を絶縁基板 1 2 の両側に張り合わせたものを準備する。

絶縁基板 1 2 としては、例えば無機物あるいは有機物の繊維からなる織布あるいは不織布に、熱硬化性樹脂を含浸させたものである。代表的にはガラス繊維の織布にエポキシ樹脂を含浸した複合材料やアラミド繊維の不織布にエポキシ樹脂を含浸した複合材料のエポキシ樹脂を半硬化状態、すなわち、B ステージ状態のプリプレグシートを用いる。

次に F I G. 7 B に示すように、プリプレグシートで構成された絶縁基板（プリプレグシート）1 2 の所定の位置にレーザーやドリルを用いて貫通穴 1 3 を形成する。

次に F I G. 7 C に示すように、離型性フィルム 1 1 の上から導電性ペースト 1 4 を貫通穴 1 3 の内部に充填する。この充填にはディスペンサーなどのノズルからペーストを吐出させても良い。また、絶縁基板（プリプレグシート）1 2 のどちらの面から充填しても良いが、生産性やコストの面から現実的には F I G. 7 C に示すように、印刷機のテーブル（図示せず）に載せ、ウレタンゴムなどのスキージ 1 5 を用いた印刷法により充填を行うことが多い。このとき、離型性フィルム 1 1 は、印刷マスクとしての役割と絶縁基板（プリプレグシート）1 2 の汚染防止膜としての役割を果たしている。

次に F I G. 7 D に示すように、絶縁基板（プリプレグシート）1 2 の両面の離型性フィルム 1 1 を剥離した後、F I G. 7 E に示すように絶縁基板（プリプレグシート）1 2 の両側から金属箔 1 6 で挟み込む。熱プレス機（図示せず）を用いて加熱加圧することにより、F I G. 7 F に示すように絶縁基板（プリプレグシート）1 2 と金属箔 1 6 が接着される。同時に、絶縁基板（プリプレグシート）1 2 及び貫通穴 1 3 の内部に充填された導電性ペースト 1 4 が圧縮される。これにより、両面の金属箔 1 6 が導電性ペースト 1 4

によって電氣的に接続される。

この電氣的導通発現のメカニズムをさらに F I G. 8 A, F I G. 8 B を用いて説明する。

F I G. 8 A, F I G. 8 B は、それぞれ F I G. 7 E, F I G. 7 F に対応している。これらの図面はビアホールの断面を模式的に示す図で、導電性ペースト 1 4 は、導電性粒子 1 8 と熱硬化性樹脂などを主成分としたバインダー成分 1 9 や添加剤とから構成されている。加熱加圧によって絶縁基板（プリプレグシート）1 2 の厚みが F I G. 8 A の  $t_0$  から F I G. 8 B の  $t_1$  へと圧縮され、導電性粒子同士及び導電性粒子と金属箔 1 6 の界面で接触が起きることによって導通を得るものである。なお、基材の圧縮率は次のように表すことができる。

10      基材圧縮率 (%) =  $(t_0 - t_1) / t_0 \times 100$

ここで、 $t_0$ ,  $t_1$  は絶縁基板（プリプレグシート）1 2 のそれぞれ加熱加圧前、過熱加圧後の厚みである。

その後、F I G. 7 G に示すように、両面の金属箔 1 6 を選択的にエッチングして配線パターン 1 7 を形成することにより回路形成基板を得る。導電性ペースト 1 4 を用いたインナービア接続技術は、プロセスも比較的簡便で生産性も高く、比較的安価に高密度回路形成基板を実現することができる。1 ビア当たりの抵抗値も数  $m\Omega$  以下と極めて低く、加熱や加湿、熱衝撃による負荷試験においても高い接続信頼性を示す。

なお、本発明に関連する先行技術としては、例えば、日本特許公開公報、特開平 6 - 2 6 8 3 4 5 号公報に記載されている。

20      さて、高密度回路形成基板として高速伝送が可能な高周波回路用途や半導体パッケージなどの微細な配線パターン用途や小型・軽量化を必要とする携帯型電子機器用途などには、インナービアの低抵抗化と高信頼性及び抵抗値のバラツキの低減といった導通接続信頼性の改善が重要である。また民生用として携帯電話等の電子機器に用いる場合、その製造コストへの要求は厳しいものであった。

25      既に説明した F I G. 8 A, F I G. 8 B から推測できるとおり、インナービアの導通接

続信頼性を改善するには、導電性粒子同士の接触状態に着目する必要がある。また、コスト面では、一定のペースト量に対して出来るだけ多くの回路形成基板を製造することがコスト低減に直結するため、ビア充填する絶縁基板（プリプレグシート）１２の処理枚数の向上、すなわち、生産性の向上によるコスト低減が強く要望されていた。

- ５      FIG. 9は、FIG. 7Cに示した導電性ペースト１４を貫通穴１３にスキージ１５を用いて印刷充填した後の、絶縁基板（プリプレグシート）１２の断面を模式的に示した断面図である。

FIG. 9は離型性フィルム１１の表面に液状バインダー成分１９の層ができ、少量の導電性粒子１８が残存している状態を示している。

- 10      このように、導電性ペースト１４の充填プロセスにおいては、導電性ペースト１４から液状のバインダー成分１９が濾し取られて離型性フィルム１１の表面に残る。

このプロセスは次々に新しい絶縁基板（プリプレグシート）１２への充填を繰り返す連続印刷となるので、導電性ペーストから次々に液状バインダーが濾し取られることになり、徐々に固体の導電性粒子がリッチな状態、すなわち、導電性ペースト中の導電性粒子の存在比率が上昇するため、粘度の上昇が起こってしまう。

- 15      また、導電性ペーストの充填プロセスにおいては、導電性粒子の液状バインダー成分への分散状態の変化や、スキージングのシェア応力によって熱硬化性樹脂の硬化進行が進むものと推測できる。この粘度上昇は微細な貫通穴への充填を著しく悪化させる。このため、これらの粘度上昇を抑えることができる組成すなわち低粘度化が、絶縁基板（プリプレグシート）１２の処理枚数を向上させることにつながると考えられる。

しかしながら、この導電性ペーストには以下に示すような３点の課題があり、それらをすべて解決し、導通接続信頼性の改善と、生産性の向上によるコスト低減を両立させるには困難が伴う。

（課題１）

- 25      インナービアホール内に導電性を担う導電性粒子の存在比率が大きければ、導体抵抗が

低減できるのは事実である。そのため、導電性ペーストには出来るだけ多くの導電性粒子を含有させる必要がある。しかしながら、固体の導電性粒子と液状のバインダーとの混合においては、ペースト化が可能な混合比には限度があり、また粘度が高すぎるとビアへの充填性が損なわれる。

- 5 生産性については、先に説明したとおりビアに導電性ペーストを充填させる工程において、その絶縁基板（プリプレグシート）12の処理枚数は導電性ペーストの粘度が低ければ低いほど有効である。したがって、多くの導電性粒子を含有した粘度の低い導電性ペーストが求められる。

（課題2）

- 10 金属箔16と絶縁基板12を加熱加圧することによりインナービアホールを形成することから、導電性ペースト14中に揮発成分が多く含まれていると、加熱時にインナービアホール内部の蒸気圧が増加し、膨れによる接続不良が発生する可能性がある。そのため導電性ペーストは低揮発性を保持する必要がある。

- つまり、水分含有量は低い方が望ましく、また一般に知られた厚膜回路形成用ペースト  
15 に用いるような粘度調整用として溶剤を用いる場合、その添加量には限度があるため、できるだけ少ない方が望ましい。

（課題3）

- 熱硬化性樹脂を主成分としたバインダーは、インナービアホールの接続の信頼性に対して重要な要因となる。このため絶縁基板（プリプレグシート）12とのマッチングも考慮  
20 に入れた上で、回路形成基板及びインナービアホールへの要求特性により、選択される樹脂や硬化剤の種類が決定される。そのため、樹脂粘度の限定を前提とした選択が自由にできない場合があったり、さらには導電性粒子との混合比率も自由に配合できない場合が起こり得る。

- 本発明は、上記の課題を解決するものである。つまり導通接続信頼性に対してはできる  
25 だけ多くの導電性粒子を含有させたいが、一方で生産性を向上させるために極力、導電性

粒子の含有量を抑えると言った相反する要求をも解決することができる。また、ビアホール導体用に好適な導電性ペーストを提供することができるものであり、それを用いた回路形成基板、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 5 発明の開示

本発明の導電性ペーストは、一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子で構成され、その平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されるものである。

また、本発明の導電性ペーストは、平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ粒度分布のピークを少なくとも2以上を有した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成された導電性ペーストである。または少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を混合して形成した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されている。

また、本発明の導電性ペーストは、少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を混合して形成した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されている。

本発明はこれらによって、導電性ペースト中の導電性粒子を熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーに、分散性を高めて分散させることができる。これにより、粘度を抑えた導電性ペーストを得ることができる。かつインナービアホール内部での導電性粒子同士の接触状態を改善するとともに、その接触状態のバラツキを排除することができる。これにより、接続信頼性の向上と、生産性の向上によるコスト低減を両立することのできる回路形成基板、及びその製造方法を提供することができる。

また本発明の導電性ペーストの製造方法は、導電性粒子を準備する工程と、導電性粒子の凝集度（凝集度＝凝集粒子平均径／一次粒子平均径）を測定する工程と、凝集度の測定結果に応じて導電性粒子に解粒処理を施す工程と、それにバインダーを加え混練する工程

を備えた導電性ペーストの製造方法である。或いは粒度分布のピークを少なくとも2以上を有した導電性粒子を準備する工程と、それにバインダーを加え混練する工程を備えた導電性ペーストの製造方法、あるいは少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を準備する工程と、それらを混合する工程と、それにバインダーを加え混練する工程を備えた導電性ペーストの製造方法により導電性ペーストを提供し、それを用いて回路形成基板を製造することである。

これによれば、導電性ペースト中の導電性粒子を熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーに、分散性良く分散させることで、粘度を抑えた導電性ペーストであって、かつインターピアホール内部での導電性粒子同士の接触状態を改善するとともに、その接触状態のバラツキを排除することができる。これにより、接続信頼性の向上と、生産性の向上によるコスト低減を両立することのできる優れた導電性ペーストを提供し、その導電性ペーストを用いた信頼性の高い回路形成基板を実現するものである。

また本発明の回路基板の製造方法は、一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子を含む導電性粒子を計測方法するにあたり、一次粒子平均径を得る工程と、凝集粒子平均径を得る工程と、次式により算出する工程を備えた導電性粒子の計測方法を提供し、これにより導電性ペーストに含まれる導電性粒子を数値的に計測するものである。そして、こうした計測方法に基づき、導電性ペーストを製造し、その導電性ペーストを用いて回路形成基板を製造するものである。

これにより、導電性ペースト中の導電性粒子を熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーに、分散性を高めて分散させることで、粘度を抑えた導電性ペーストであって、かつインターピアホール内部での導電性粒子同士の接触状態を改善するとともに、その接触状態のバラツキを排除することができる。これにより、接続信頼性の向上と、生産性の向上によるコスト低減を両立することのできる優れた導電性ペーストを提供し、その導電性ペーストを用いた信頼性の高い回路形成基板を実現することができる。

また本発明の回路形成基板は、絶縁基板と、その絶縁基板に形成された複数の配線パタ



ーンと、配線パターンを電氣的に接続するビアホール導体を具備する回路形成基板であつて、ビアホール導体として、一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子で構成され、その平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ の導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されることを特徴とする導電性ペースト、または平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ粒度分布のピークを少なくとも2以上を有した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成された導電性ペースト、または少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を混合して形成した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成された導電性ペーストを用いるものである。

10

#### 図面の簡単な説明

F I G. 1 は、本発明の実施の形態1に係る導電性粒子を示す模式図、F I G. 2 は本発明の実施形態1に係る他の導電性粒子の模式図、F I G. 3 は、本発明の実施の形態1とは異なる凝集性の導電性粒子の模式図、F I G. 4 A～F I G. 4 B は本発明の実施の形態3に係る導電性粒子の粒度分布を表す図、F I G. 5 は、凝集度と粘度及び抵抗値との相関関係を表す図、F I G. 6 A～F I G. 6 G は、本発明の回路形成基板の製造方法を示す工程図、F I G. 7 A～F I G. 7 G は従来の回路形成基板の製造方法を示す工程図、F I G. 8 A～F I G. 8 B は回路形成基板の導通発現のメカニズムを示す工程図、F I G. 9 は導電性ペーストの貫通穴への充填後の状態を示す断面図である。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

##### (実施の形態1)

実施の形態1について図面を参照しながら説明する。

本発明の特徴を端的に述べるならば、導電性ペーストを構成する導電性粒子である銅、

25 銀または金等の金属粉末、合金粉末または異種金属被覆金属粉末の凝集性及び粒度分布を

高度に制御することにある。なお、導電性粒子の粒度分布の測定装置は、レーザー回折散乱式が広く普及しており、粉体工業界において、湿式では日機装社製のマイクロトラック、また、乾式ではSYMPATECH社製のELOSと言った装置が良く知られている。

FIG. 1は実施の形態1に係る導電性ペーストの銅粉末の凝集状態を模式的に示した平面図である。FIG. 1に示すように実施の形態1に係る導電性粒子としての銅粒子は、球形である一次粒子1と、一次粒子1が2つ以上が凝集した凝集粒子2の集合体である。その平均粒径は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面積は $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、凝集度は1.60である。これにより導電性粒子同士の接触する機会を高め、その結果ビアホール導体抵抗値を下げるという効果が得られる。

ここで、凝集度とは凝集粒子の凝集度合いを表す指標であって、凝集粒子の平均径を一次粒子の平均径で除した値として定義することができる。すなわち、(凝集度=凝集粒子平均径/一次粒子平均径)として表すことができる。

さて、上述のレーザー回折散乱式の粒度分布は、数個の粒子が凝集している場合、個々の粒子すなわち一次粒子の粒径の計測ではなく凝集単位での計測となってしまうことが起こり得る。したがって、導電性粒子のような凝集粒子を含んだ粒子の集合体を計測した場合、得られた粒度分布の結果は凝集粒子を一つの粒子として算出したものとなり、実際の粒子の粒度分布を反映していないことになる。

一方、粒子を凝集の有無に係らず、1個の粒子すなわち一次粒子まで分割して粒度分布を計測する方法として、粒子をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した観察像を画像解析することで、一次粒子の球形に近似した粒度分布が得られる。

このいずれの粒度分布計測方法においても凝集性を考慮した計測方法ではないので、得られた粒度分布の結果と導電性ペーストの粘度やビアへの充填性、ビアホール導体の抵抗値等と完全には相関が取れなかった。そこで、本発明は、導電性粒子の凝集性を考慮し、指標としてその凝集度に着目したものである。

本発明に係る導電性粒子の凝集度の計測方法の一例としては、このレーザー回折散乱式

の粒度分布計測装置を用いた平均粒径を凝集粒子平均径とし、SEM像の画像解析から得られる平均粒径を一次粒子平均径とすると凝集度は前にも述べたとおり、

$$\text{凝集度} = \text{凝集粒子平均径} / \text{一次粒子平均径}$$

として算出する。

- 5     なお実施の形態1では、一次粒子平均径の算出にSEM像を用いたが、CCDカメラや光学顕微鏡で撮影した像を用いても良い。例えばシスメックス社から市販されているFPIAやベックマン・コールター社のマルチイメージアナライザーのような粒子情報を画像処理する方式の粒度分布計測装置のデータを用いても良い。

- 10    このように、本発明によれば、これまで単独の粒度分布計測装置では成し得なかった粒子の凝集性を凝集度として与えることができる。

- 15    また、導電性ペーストの粘度やビアへの充填性だけでなく、例えばFIG. 8に示した充填プロセスにおいて、離型性フィルム11の表面に導電性粒子が残ってしまう現象、いわゆる粒子径だけでなく粒子の凝集性によってバラツキをもつことについても、凝集度を用いることによって説明することができる。すなわち凝集度を管理することによって上記の課題を解決することができる。

FIG. 2及びFIG. 3は、FIG. 1で説明した導電性粒子と異なる凝集度となる導電性粒子を模式的に示した平面図である。それぞれFIG. 2及びFIG. 3における凝集度はそれぞれ3.90及び1.00であった。

- 20    FIG. 2に示した導電性粒子は、FIG. 1に示したそれよりも凝集性が強い。またFIG. 3に示した導電性粒子は一次粒子1の凝集がほとんどみられない分離された状態を実現したものである。理論的に凝集度は1.00になるべきものであるが、実際の計測値からの凝集度の算出においては、一次粒子と凝集粒子の計測装置の違いや球形近似の方法などにより若干バラツキをもっている。

- 25    なお、本発明に係る導電性粒子としては、凝集度が1.05～3.90の範囲のものが特に望ましい。これによりビアホール導体の接続信頼性を保持したまま、ペースト粘度を

低く抑えることができる。

凝集度が1.05未満では、導電性ペーストの粘度の低減効果は著しいが、反面ビアホール導体の抵抗値は悪化し、導通接続信頼性が損なわれる。一方、凝集度が3.90を超えるとビアホール導体の導通接続信頼性は満足できるが、導電性ペーストの分散性は改善されず、また粘度低減効果も低下する。

次にこのような適度に凝集体を形成した凝集粒子を得る方法について説明する。導電性粒子は、様々な種類のものが候補となり得る。しかし、現実には湿式による化学還元法や電解法あるいは乾式によるアトマイズ法あるいは粉砕法により形成した導電性粒子を選ぶと良い。実施の形態1においては、湿式の化学還元反応によって析出させた銅粉末を乾燥させたものを用いた。この銅粉末の凝集度の値は4.60であった。この銅粉末の凝集度を制御する方法としては、個々の凝集状態を緩和する方法で、凝集状態の粒子にエネルギーを与えて解粒処理を施すことにより粒子の凝集度を下げるものである。

エネルギーの与え方としては、粒子に直接ジェット噴流などの気流を当てても良いし、粒子を遠心力を伴う回転性の装置に投入して、相対的に風力エネルギーが加わるようにしても良い。ここでは日清エンジニアリング社製の空気分級機「ターボクラシファイア」を用いて解粒処理を施した。

この装置の本来の使用方法は粒子を粒径により分級することにある。本発明においては凝集粒子に風力エネルギーを与えることを目的として用いた。すなわち、分級する目的ではなく解粒を目的とした。解粒時に与えるエネルギーの大小を回転速度や処理回数及び処理時間等により解粒の強さをコントロールして、凝集度の値が1.60をはじめとした数種類の銅粉末を得た。

以上のような導電性粒子が湿式法や乾式法によって形成された際に生じる凝集を、解粒処理によって凝集を解きほぐすことによって、その結果、導電性ペーストの粘度を貫通穴への印刷充填に適した粘度に低減させることができるという効果が得られる。

なお、凝集度が3.90以下となっても、凝集度が低い方が粘度の低減効果が大き

いので、解粒処理を施すことができる。例えば、凝集度 2.5 であった導電性粒子を解粒処理し、凝集度をそれ以下、例えば 1.60 とすることも可能である。さらに、本発明の導電性粒子としては表面酸素濃度が 1.0 wt % 以下であることが望ましい。これにより導体表面の酸化膜の少ない良好な導体抵抗が得られる。なお、凝集度が 1.0 wt % を超え  
5 えると表面酸化物の絶縁層により粒子同士の電氣的接続を妨げたり、表面の酸素原子が熱硬化性樹脂を主成分としたバインダー成分との化学的あるいは物理的な結合を伴い導電性ペーストの粘度を上昇させるといった現象が発生する。

また、導電性粒子の吸着水濃度は 1000 ppm 以下であることが望ましく、これにより印刷特性に優れかつ信頼性の高いビアホール導体を形成することができる。

10 吸着水濃度が 1000 ppm を超えると、吸着反応が促進されポットライフが短くなり、導電性ペーストの粘度を上昇させ印刷性が低下する。また、熱硬化性樹脂の硬化性を悪化させる原因にもなる。なお、導電性粒子を乾燥させることによって比較的容易に吸着水濃度を 1000 ppm 以下とすることができる。

15 なお、本発明においての導電性粒子は説明の都合上一次粒子を球状のものとした。しかし、湿式による化学還元法や電解法あるいは乾式によるアトマイズ法あるいは粉碎法により粒子を形成することが前提となる場合は、真球ではなく凹凸があったり微細な結晶粒からなる塊であって、やや歪んだ形状の粒子も含まれていることを理解されたい。

次に上記の銅粉末を配合した実施の形態 1 に係る導電性ペーストの製造方法について説明する。

20 上述したように導電性粒子として湿式還元法で形成した銅粉末を解粒処理を施して得た凝集度が 1.60 (FIG. 1 に示す) の銅粉末を 87.5 wt % に対して、ダイマー酸ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 871) を 10.9 wt % として、アミンアダクト型硬化剤 (味の素ファインテクノ社製アミキュア MY-24) を 1.6 wt % 添加して得たバインダーを、セラミック 3 本ロール機を用  
25 いて混練し、導電性ペーストを得た。

適度な凝集体を形成した導電性粒子をバインダー中に均一分散させることによってビアホール導体の接続信頼性を確保できるとともに流動性を確保できるという作用効果が得られる。

実施の形態1では導電性粒子として銅粉末を用いて含有量を87.5wt%としたが、  
5 体積での含有量が重要で、用いる導電性粒子の比重によって異なる。本発明に係る導電性粒子の体積での含有量としては、30~70vol%の範囲が望ましく、70vol%を超えるとバインダー含有量は30vol%未満となり導電性ペーストの粘度が著しく上昇するためペースト化することが極めて難しくなる。

一方、バインダー量を70vol%を超えて含有させようとする導電性粒子の含有量  
10 が30vol%となり、導電性粒子の量が少ないためビアホールでの導電性粒子同士の接触が不足し、抵抗値の著しい増加を招くことになる。

なお、導電性ペーストの構成成分の熱硬化性樹脂として、実施の形態1ではダイマー酸ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂を用いた。しかし、ビアホール導体に要求される特性に応じて、例えば架橋密度を上げる、可とう性を付与する、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)を上  
15 げると言った具合に、幾つかの特性を付与することができる。その他、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂や、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などから選ばれるエポキシ樹脂を単独あるいは2種以上を混合して用いても良い。

20 また、上記エポキシ樹脂以外にポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノールレゾール樹脂などをバインダー成分とすることも可能である。

なお、上記に説明した導電性ペーストは無溶剤型である。しかしビアホール導体に所望する特性に応じてブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルセルソルブ、エチルセルソルブ、 $\alpha$ -ター  
25 ピネオール等の溶剤分散剤などの添加剤を含有させることもできる。

ただし、導電性ペーストとしての揮発量は、全重量に対して4.0wt%以下であることが望ましい。これによりビアホール導体の高い信頼性を確保できる。なお、揮発量が4.0wt%を超えるとビアホール内部での揮発成分が多くなるため、ビアホール導体の導通接続信頼性が悪化したり膨れが発生してしまう。

- 5      以上のようにして、得られたエポキシ系の銅ペーストについてE型粘度計で粘度を測定したところ、R14/3°コーンを用いて0.5rpm（ずり速度 $1\text{ s}^{-1}$ ）では、18Pa・sとなり、5rpmでは38Pa・sであった。他の実施例として、凝集度の異なる銅粉末を用いたが上記と同じ製造方法なので説明は省略し、得られた導電性ペーストの粘度は、次の実施の形態2において説明する。

10      （実施の形態2）

次に本発明の実施の形態2に係る回路形成基板について説明する。

F I G. 6 A～F I G. 6 Gは、本発明に係る回路形成基板の製造工程を示す工程断面図である。

- 15      まず、F I G. 6 Aに示すように、アラミド繊維の不織布にエポキシ樹脂を含浸させ、その厚みが $120\mu\text{m}$ 、その大きさが $500\text{mm}\times 340\text{mm}$ の半硬化状態（Bステージ）の絶縁基板（プリプレグシート）12の両面に、シリコン系などの離型剤を塗付して形成された離型処理した $20\mu\text{m}$ の厚みのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム11をラミネーターを用いて貼り付ける。

- 20      次にF I G. 6 Bに示すように、絶縁基板（プリプレグシート）12（基材A）の所定の位置に炭酸ガスレーザーによってビア径 $\phi 200\mu\text{m}$ の貫通穴13を加工した。

次にF I G. 6 Cに示すように、離型性フィルム11の上から実施の形態1で作製した導電性ペースト4を、充填機（図示せず）に投入して貫通穴13へ充填した。

この充填には印刷機のテーブル（図示せず）に載せ、ウレタンゴムなどのスキージ15を用いた印刷法により充填を行う。

- 25      このとき離型性フィルム11は、印刷マスクとしてまた、絶縁基板（プリプレグシー

ト) 12の汚染防止膜としての役割を果たす。

次にFIG. 6Dに示すように、絶縁基板（プリプレグシート）12の両面の離型性フィルム11を剥離した後、FIG. 6Eに示すように絶縁基板（プリプレグシート）12の両側から金属箔16として、両面粗化の厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔で挟み込む。次に、熱プレス機（図示せず）を用いて加熱加圧することにより、FIG. 6Fに示すように絶縁基板（プリプレグシート）12と金属箔16とを接着させる。同時に、絶縁基板（プリプレグシート）12及び貫通穴13の内部に充填され、導電性ペースト4が圧縮される。これにより、両面の金属箔16が導電性ペースト4によって電氣的に接続する。

その後、FIG. 6Gに示すように、両面の金属箔16を選択的にエッチングし配線パターン17を形成して回路形成基板を得る。なお、詳細な説明は省略するが、上記のように金属箔として実施の形態2では両面粗化の厚みが $18\mu\text{m}$ の銅箔を使用した。片面光沢銅箔であっても良い。また、その厚みが $35\mu\text{m}$ や $12\mu\text{m}$ 、さらに薄いキャリア付きの銅箔を使用することもできるし、銅箔以外の金属箔を用いることもできる。

また、熱プレスの加熱加圧の条件は、選択する絶縁基板（プリプレグシート）12や導電性ペーストの組成等により設定すればよい。実施の形態2での加熱加圧条件はプレス温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $4.9\text{Mpa}$  ( $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ )、加圧時間60分に設定した。

また、実施の形態2では導電性ビアの抵抗値測定を行うために500ビアを直列回路とした抵抗測定用ピースが5行×12列並んだ総ビアホール数が3万ビアのテストパターンを作製してみた。

また、上述の基材Aとしたプリプレグシートとは異なる材質でガラス繊維の織布にエポキシ樹脂を含浸させたFR-4またはFR-5相当のプリプレグシート（基材B）についても同様にして、ビア径 $\phi 150\mu\text{m}$ の回路形成基板を得た。

なお、実施の形態2に係る回路形成基板に用いた2種類のプリプレグシートの圧縮率は、それぞれ基材A（アラミド／エポキシ）で15.8%、基材B（ガラス／エポキシ）で10.5%であった。



次に上記のように形成した回路形成基板において、本発明の導電性ペースト 4 に用いられた銅粉末の凝集度と導電性ペーストの粘度及びビアホール導通抵抗との関係について表 1 及び F I G. 5 を参照しながら説明する。

表 1

サンプル No.	凝集度	粘度 (Pa·s)	基材 A/ビア径 $\phi 200\mu\text{m}$		基材 B/ビア径 $\phi 150\mu\text{m}$		備考
			基板抵抗 値( $\Omega$ )	標準偏差	基板抵抗 値( $\Omega$ )	標準偏差	
比較例 1	1.00	7	2.10	0.18	2.90	0.46	図 3 に 相当
実施例 1	1.05	10	1.28	0.05	1.80	0.07	
実施例 2	1.39	15	1.12	0.01	1.61	0.04	
実施例 3	1.41	15	1.13	0.01	1.63	0.04	解粒無し
実施例 4	1.60	18	1.13	0.02	1.58	0.05	図 1 に 相当
実施例 5	2.34	25	1.20	0.03	1.64	0.05	
実施例 6	3.90	50	1.22	0.05	1.66	0.08	図 2 に 相当
比較例 2	4.60	300	1.70	0.17	2.10	0.22	

\* 粘度は、R14/3°コーン、0.5rpm での測定値（東機産業製 RE-80U）

\* 基材 A→アラミド／エポキシプリプレグ（ビア径= $\phi 200\mu\text{m}$ ）

\* 基材 B→ガラス／エポキシプリプレグ（ビア径= $\phi 150\mu\text{m}$ ）

\* 基板抵抗値は、ビアホール導体 500 ビア分の直列抵抗値の平均値（配線抵抗  $0.7\Omega$  を含む。）

表 1 に示すように実施の形態 2 に係る導電性ペーストの導電性粒子は凝集度が 1.05 ~ 3.90 の範囲のものである。基板抵抗値としては 500 ピアの直列抵抗値の平均値を示している。例えば基材 A においてはその値が 1.12  $\Omega$  (実施例 2) ~ 1.28  $\Omega$  (実施例 1) と極めて良好な電気導通性を得ることができた。

- 5 特に表 2、実施例 2 に示した凝集度が 1.39 のときには、基板抵抗値は最小の 1.12  $\Omega$  であり、かつ抵抗値のバラツキを表す標準偏差も最小となる 0.01 であった。これは導電性粒子の凝集度が 1.39 付近であるとき、インナービアホール内をミクロで観察した場合において、導体抵抗にとって導電性粒子同士の接触状態が最良で、かつ導電性粒子の導電性ペースト中での分散性が良好であることによって、ひとつひとつのビアホール
- 10 への導電性粒子の充填量のバラツキが抑制されていることを示唆している。

凝集度が 1.05 未満となると、表 1 の比較例 1 に示すように基板抵抗値は大きくなり、なおかつ、標準偏差の値も大きくなる。またその傾向は、圧縮率の小さな基材 B でさらに顕著となる。

- 一方、表 1 の基材 A についての結果を示した F I G. 5 からわかるように、凝集度が下
- 15 がればそれに伴って粘度が低減される。凝集度の低減が導電性ペーストの分散性に強い相関があり、極端に分散させた状態すなわち凝集度を 1.05 未満とした場合、導電性ペーストの粘度は低く流動性は良好となる。しかしビアホールの導通接続が満足できないという結果を招く。これは、凝集度が低くなればなるほど、分散性が良くなり過ぎて、導電性粒子が絶縁体である熱硬化性樹脂を主成分としたバインダーに均一に分散され、インナー
- 20 ビアホール内においては導電性粒子同士の接触が少なくなるかまたは不安定になっているものと推測できる。

- 一方、導電性粒子の凝集度が 3.90 を超えるとその凝集性により、導電性ペーストの粘度が著しく高くなり、絶縁基板（プリプレグシート）12 に設けられた貫通穴 13 へ導電性ペーストを充填する際の充填性が損なわれる。また、離型性フィルム 11 を剥離する
- 25 際には貫通穴 13 の離型性フィルム 11 の部分の縁に付着した導電性ペーストがそのまま

離型性フィルム 11 とともに離脱されてしまうと言う、いわゆる“ペースト取られ”という現象が発生してしまう。

そのため、FIG. 5 に示したように抵抗値はむしろ増加傾向となり、抵抗値のバラツキが大きくなる。また導電性粒子の凝集度が 3.90 を超えて粘度の高い導電性ペーストは、その一定のペースト量に対してピア充填できる絶縁基板（プリプレグシート）12 の処理枚数が減少し生産性が悪化するため、コスト面の要求を満足できない。なお表 1 に示したように凝集度が 3.90 を超えることによる抵抗値の悪化の傾向は、貫通穴 13 のピア径が小さくなるほど影響を受けやすいため顕著であった。これらの理由から本発明の導電性粒子の凝集度の上限としては 3.90 以下であることが望ましい。

10   なお実施の形態 2 に係る導電性粒子としては、湿式の化学還元反応によって析出させた銅粉末を乾燥させたものであって、解粒処理を施さずに凝集度が 1.41 となった銅粉末を用いた例を、表 1 の実施例 3 に示す。

15   このように解粒処理の有無に関わらず、導電性ペーストの粘度及び導体抵抗は凝集度に依存した傾向を示しており、解粒処理を施した銅粉末であっても解粒処理を施さない場合と同様の傾向にあった。

ただし、解粒処理を施さないで凝集度を制御することは、凝集度に影響を与える例えば湿式の化学還元反応ではその温度や濃度や攪拌状態等の反応条件や、乾燥の際の温度や吸水量など、さらに凝集防止のための表面処理剤などの諸条件を厳密に制御する必要がある。

20   そのため、既に説明したような凝集粒子に対して外部からエネルギーを加えて凝集粒子を解粒する方法が、簡便でかつ確実にしかも安価に凝集度の制御を可能とする優れた方法を提供するものである。

なお本発明に係る導電性粒子を高濃度でバインダー中に分散させるためには、平均粒径が 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、その比表面積は 0.07 ~ 1.7  $\text{m}^2/\text{g}$  とすることが好ましい。

25   平均粒径が 0.5  $\mu\text{m}$  未満では粒径が小さすぎてその比表面積が大となり 1.7  $\text{m}^2/\text{g}$

gを超え、導電性粒子をバインダー中に高濃度で分散することが難しくなる。一方、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えると1つのビアホール内に充填される導電性粒子の数が減少し、結果として導電性粒子同士の接触機会と接触面積が減少するため基板抵抗値の上昇を招く。

- また、比表面積が $0.07\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると導電性粒子の平均粒径を $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることは難しく、 $1.7\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると導電性ペーストの粘度が著しく上昇するため導電性粒子の高濃度分散が難しくなる。

(実施の形態3)

次に粒度分布を制御した導電性ペースト、及びその導電性ペーストを用いた回路形成基板について説明する。

- 10   なお、実施の形態3に係る導電性ペースト中の導電性粒子以外の構成、及びその導電性ペーストを用いた回路形成基板の製造方法は、実施の形態1及び実施の形態2で説明したものと同様であるので詳細な説明は省略する。

F I G. 4 A及びF I G. 4 Bは実施の形態3に係る銅粉末の粒度分布の一実施例を示した図であり、それぞれの図はいずれも同じ試料を表したものである。

- 15   実施の形態3で用いる銅粉末は、その製造方法において実施の形態1, 2で説明したものとほぼ同様である。導電性ペーストの分散性を向上させる方法として、2つ以上の異なる粒径にピークを持たせたことを特徴としている。

- 具体的には、実施の形態3で採用する導電性粒子3としては、平均粒径が $0.2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ と $0.6\sim20\text{ }\mu\text{m}$ に2つ以上のピークを有した粒度分布であることが望ましい。上記範囲を超えると導電性粒子の平均粒径が $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積が $0.07\sim1.7\text{ m}^2/\text{g}$ を満足させることが難しくなる。ここで粒度分布のピークについてF I G. 4 Bを用いて簡単に説明する。

F I G. 4 B①及びF I G. 4 B②は、粒度分布測定装置として湿式のレーザー回折散乱式であるマイクロトラックで測定した粒度分布の測定チャートを示す。

- 25   この粒度分布のチャートは、粒子を粒径でクラス分けしたときの頻度を左縦軸に取って

度数分布を示したものである。ここで言う粒度分布のピークとは、この度数分布の一定の粒径範囲で最頻値となる山状に盛り上がった状態の部分のことである。図中では円（○）で囲った部分がピークにあたる。その粒径は第1ピークが1  $\mu\text{m}$ 付近に、第2ピークが6  $\mu\text{m}$ 付近にある。

- 5      また、粒度分布のピークとピークとの間は必ずしも完全に谷状にさせる必要はなく、なだらかに連続していてもかまわない。なお、導電性粒子の平均粒径とはこの度数分布の累積値が50%となるときの粒径の値のことで、粒度分布のピークと平均粒径は異なる意味で用いている。

さらに、ここでは粒度分布の計測にレーザー回折散乱式を用いて説明したが、コールタ  
10      ーカウンターに代表される電気抵抗方式や画像処理法など他の方式も同様である。

なお、粒度分布のピークの形成方法としては、異なる平均粒径の粒度分布をもつ粉末を2つ以上用意し、例えばV型混合機などを用いて混合してもよい。また、中間粒径を分級により取り除くことによって粒度分布のピークを3つ以上形成することも可能である。

- また、混合や分級によらない方法としては、例えば湿式の化学還元法において反応中に  
15      粒径制御することも可能である。また、他の方法としては、アトマイズ法においてノズル噴射口を2つ以上設けて粒径制御しても良い。いずれにしても、粒度分布にピークを持たせる形成方法については特に限定されるものではない。

- F I G. 4 B ①及びF I G. 4 B ②は実施の形態3の導電性粒子の粒度分布であって、粒  
度分布測定装置として上述の湿式のレーザー回折散乱式であるマイクロトラックで測定し  
20      た粒度分布を示す。粒度分布の第1のピークとして粒径が1  $\mu\text{m}$ の近傍に、第2のピークとして粒径が6  $\mu\text{m}$ の近傍にピークが存在したものであり、それぞれ5 w t %と9 5 w t %を混合した銅粉末である。

- 一般的に平均粒径は粒子の粒径でクラス分けしたときのそれぞれの頻度から算出される  
値でその累積値が50%のときの粒径を言う。算出基準を体積基準とするか個数基準とす  
25      るかで、その混合されて得た粉末の平均粒径は大きく異なる。

F I G. 4 Bは上述の同一の銅粉末を体積基準と個数基準で粒度分布を測定した例である。それぞれ平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、6. 0 4と1. 0 3となっている。本発明の導電性ペーストに係る導電性粒子の粒度分布は、2つ以上のピークを有することを特徴とするものであって、その算出基準についてはさほど問題にはならないことをつけ加えておきたい。

- 5 次に、実施の形態2と同様の製造方法で回路形成基板を形成し、本発明の導電性ペーストに用いられた銅粉末の粒度分布のピーク値と導電性ペーストの粘度及びビアホールの導通抵抗との関係について表2及びF I G. 4を参照しながら説明する。

表2

サンプル No.	第1 ピーク	第2 ピーク	第3 ピーク	粘度 (Pa·s)	基材 A/ビア径 φ200μm		基材 B/ビア径 φ150μm		備考
					基板抵抗値 (Ω)	標準 偏差	基板抵抗値(Ω)	標準 偏差	
実施例 7	1μm	6μm	—	18	1.28	0.05	1.70	0.08	図4に 相当
実施例 8	0.7μm	11μm	—	17	1.25	0.03	1.78	0.07	
実施例 9	9μm	15μm	—	23	1.35	0.03	1.76	0.05	
実施例 10	0.7μm	8μm	17μm	15	1.22	0.05	1.68	0.08	
比較例 3	7μm	—	—	300	1.70	0.17	2.10	0.22	比較例2 同じ
比較例 4	0.7μm	—	—	不可	—	—	—	—	ペースト化 不可

\* 粘度は、R14/3°コーン、0.5rpmでの測定値（東機産業製 RE-80U）

\* 基材 A→アラミド／エポキシプリプレグ（ビア径＝φ200μm）

\* 基材 B→ガラス／エポキシプリプレグ（ビア径＝φ150μm）

\* 基板抵抗値は、ビアホール導体 500 ビア分の直列抵抗値の平均値（配線抵抗 0.7Ωを含む。）

表2における比較例3及び比較例4は、粒度分布のピークを1つしか有しておらず、かつ凝集度も制御していないものとして示している。

いずれも導電性粒子のバインダーへの分散が難しく、比較例4に至ってはペースト化させることもできなかった。

- 5 異なる粒径の銅粉末を混合した表2、実施例7から実施例10まではいずれも良好な導電性ペーストを得ることができ、そのペーストを用いた回路形成基板も良好な導通接続特性を有していることがわかる。

このように本発明に係る導電性粒子として2つ以上のピークをもたせることで、例えば F I G. 4 A に示した模式図のように、粒度分布の第2のピークに対応する相対的に大きい粒径の粒子の間に、粒度分布の第1のピークに対応する相対的に小さい粒子が入り込む状態を構成することになり、小さい粒子同士の凝集を抑制したり、小さい粒子が大きい粒子にとって“コロ”のような役割を担って分散性を高める機能が発現する。つまり粒径の異なる粉体によって流動性が発現し粘度低減に効果を有する。

また、本発明に係る導電性粒子の粒度分布のピークは、2つだけに限ってもたせる必然性はない。表2、実施例10に示したように3つ以上であっても本発明の特徴とする効果を得ることができる。なお、その混合割合についても充填する貫通穴のピア径や用いる導電性粒子の種類や粒径の大きさに応じて任意に選択することができる。

また、本発明の各実施の形態に係る回路形成基板においてプリプレグシートとして、アラミド繊維の不織布にエポキシ樹脂を含浸したもの（アラミド／エポキシ）と、ガラス繊維の織布にエポキシ樹脂を含浸させたもの（ガラス／エポキシ）とを用いたが、他に使用可能な繊維としてPBO（ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール）、PBI（ポリベンゾイミダゾール）、PBZT（ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール）、または全芳香族ポリエステルなどの有機繊維や無機繊維が挙げられる。またエポキシ樹脂の他にポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、PPE（ポリフェニレンエーテル）樹脂またはシアネートエステル樹脂などの熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を含浸させることもできる。なお、上記2種類のプリプレグシートの圧縮率は、それぞれ（アラミド／エポキシ）で15.8%、（ガラス／エポキシ）で10.5%であったが、さらに低圧縮率や高圧縮率の基材を用いることも可能である。

また、これまで説明した本発明の各実施の形態においては、導電性粒子の材質として銅を用いた例を説明したが、以下の（I）～（IV）に分類した導電性粒子を用いても本発明の特徴とする効果を発揮できることは言うまでもない。

（I）金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウム。



(II) 金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロム、  
ビスマスから選ばれる任意の組み合わせの合金粒子。

(III) 金属または無機物または有機物粒子を核にして、金、白金、銀、パラジウム、銅、  
ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロムから選ばれる少なくとも1種類の金属で被

5 覆された粒子。

(IV) 金属または無機物または有機物粒子を核にして、金、白金、銀、パラジウム、銅、  
ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロム、ビスマスから選ばれる任意の組み合わせ  
の合金で被覆された粒子。

10 以上の分類から選定することによって、回路形成基板の使用条件や要求特性、及び製造  
条件等に対応することができる。

また、上記導電性粒子に分散や防錆を目的とした例えば有機脂肪酸やシランカップリン  
グ剤などの表面処理剤を付与した導電性粒子も本発明の導電性ペーストに係る導電性粒子  
として使用することは可能である。

## 15 産業上の利用可能性

上記各実施の形態より明らかなように本発明は、平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、比表面  
積が $0.07 \sim 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ適度に凝集体を形成した導電性粒子を用いる  
ことにより、流動性、分散性の優れた導電性ペーストの供給が可能となる。

そしてこの良好な流動性、分散性の導電性ペーストにより、ビアへの充填性とビアホー  
20 ル内部での導電性粒子同士の接触が安定し、高品質なビアホール導体をバラツキ少なく安  
定的に形成でき、高密度回路形成基板として高速伝送が可能な高周波回路用途や半導体パ  
ッケージなどの微細な配線パターン用途や小型・軽量化を必要とする携帯型電子機器用途  
などに必要な高い接続信頼性を有し、かつ安価な回路形成基板を提供することを実現でき  
る。

## 請求の範囲

1. 一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子で構成され、その平均粒径が0.5～20  $\mu\text{m}$ 、比表面積が0.07～1.7  $\text{m}^2/\text{g}$ の導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されることを特徴とする導電性ペースト。  
5
2. 平均粒径が0.5～20  $\mu\text{m}$ 、比表面積が0.07～1.7  $\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ粒度分布のピークを少なくとも2以上を有した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されることを特徴とする導電性ペースト。
3. 少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を混合して形成した導電性粒子と、熱硬化性樹脂を主成分とするバインダーで構成されることを特徴とする導電性ペースト。  
10
4. 凝集粒子の凝集度（凝集度＝凝集粒子平均径／一次粒子平均径）が1.05～3.90の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。
5. 一次粒子は球状であって、かつ凝集粒子は前記一次粒子が少なくとも2個以上凝集したものであることを特徴とする請求項1記載の導電性ペースト。  
15
6. 凝集粒子は解粒処理を施したものであることを特徴とする請求項1に記載の導電性ペースト。
7. 導電性粒子の含有量が30～70 vol%、バインダーの含有量が70～30 vol%であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項記載の導電性ペースト。  
20
8. その全重量に対する揮発量が4.0 wt%以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項記載の導電性ペースト。
9. 導電性粒子の吸着水濃度は、1000 ppm以下であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか1項記載の導電性ペースト。
10. 導電性粒子の表面酸素濃度は、1.0重量%以下であることを特徴とする請求  
25

項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

1 1. バインダーは、ダイマー酸ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂と、アミンアダクト型硬化剤で構成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

5 1 2. バインダーは、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂から選定されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

10 1 3. 導電性粒子は、金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウムの群から選ばれる少なくとも 1 種類からなる粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

1 4. 導電性粒子は、金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロム、ビスマスから選ばれる任意の組み合わせの合金粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

1 5. 導電性粒子は、金属または無機物または有機物粒子を核にして、金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロムから選ばれる少なくとも 1 種類の金属で被覆された粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

20 1 6. 導電性粒子は、金属または無機物または有機物粒子を核にして、金、白金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、錫、鉛、インジウム、亜鉛、クロム、ビスマスから選ばれる任意の組み合わせの合金で被覆された粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペースト。

1 7. 導電性粒子を準備する工程と、導電性粒子の凝集度（凝集度＝凝集粒子平均径  
25 / 一次粒子平均径）を測定する工程と、凝集度の測定結果に応じて導電性粒子に解粒処理

を施す工程と、それにバインダーを加え混練する工程を備えたことを特徴とする導電性ペーストの製造方法。

18. 粒度分布のピークを少なくとも2以上を有した導電性粒子を準備する工程と、それにバインダーを加え混練する工程とを備えたことを特徴とする導電性ペーストの製造方法。

19. 少なくとも2以上の異なる粒度分布の導電性粒子を準備する工程と、それらを混合する工程と、それにバインダーを加え混練する工程とを備えたことを特徴とする導電性ペーストの製造方法。

20. 導電性粒子を準備する工程は、湿式の化学還元法により析出させた銅粉末を乾燥させることを特徴とする請求項17から請求項19までのいずれか1項記載の導電性ペーストの製造方法。

21. 凝集度の測定結果に応じて導電性粒子に解粒処理を施す工程は、凝集度の測定結果が3.90を超えたときに解粒処理を施すことを特徴とする請求項1記載の導電性ペーストの製造方法。

22. 解粒処理は、凝集粒子に直接ジェット噴流を当てて行うことを特徴とする請求項17記載の導電性ペーストの製造方法。

23. 解粒処理は、凝集粒子を遠心回転装置に入れ、前記遠心回転装置を回転させて行うことを特徴とする請求項17記載の導電性ペーストの製造方法。

24. 解粒処理後の導電性粒子の凝集度は、1.05～3.90の範囲内であることを特徴とする請求項17記載の導電性ペーストの製造方法。

25. 一次粒子と一次粒子が凝集した凝集粒子を含む導電性粒子の計測方法であって、一次粒子平均径を得る工程と、凝集粒子平均径を得る工程と、凝集度として、前記凝集粒子平均径を前記一次粒子平均径で除する工程とを備えたことを特徴とする導電性ペーストの製造方法。

26. 一次粒子平均径を得る工程は導電性粒子の観察像を画像解析する工程であり、

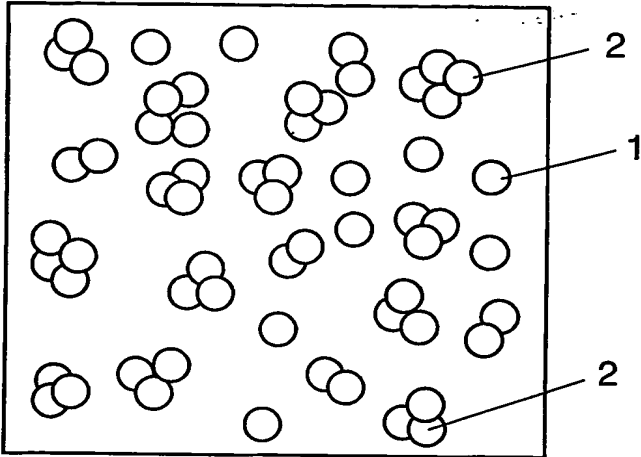
凝集粒子平均径を得る工程は導電性粒子をレーザー回折散乱式の粒度分布測定装置を用いて測定する工程であることを特徴とする請求項 25 記載の導電性ペーストの製造方法。

27. 導電性粒子の観察像は、SEM（走査型電子顕微鏡）、または CCD カメラ、または光学顕微鏡で観察することを特徴とする請求項 26 記載の導電性ペーストの製造方法。

28. 絶縁基板と、その絶縁基板に形成された複数の配線パターンと、前記配線パターンを電氣的に接続するビアホール導体を具備する回路形成基板であって、前記ビアホール導体として請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の導電性ペーストを用いることを特徴とする回路形成基板。

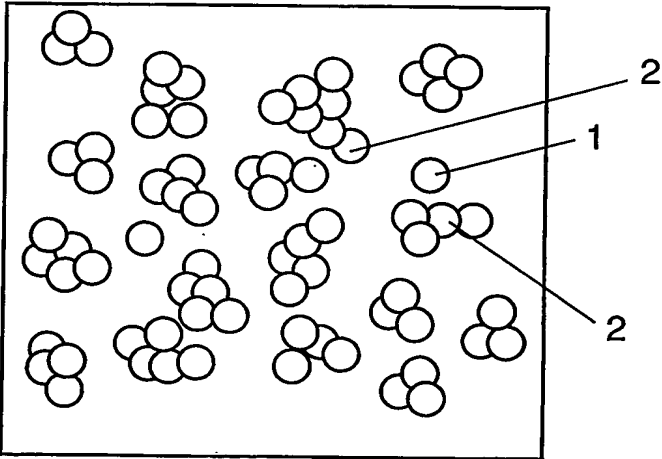
29. 少なくとも片面に離型層を形成した離型性フィルムを絶縁基板の片面もしくは両面に張り合わせる工程と、前記離型性フィルムを備えた前記絶縁基板にビアホール導体を形成するための貫通穴を設ける工程と、前記貫通穴に請求項 1 に記載の導電性ペーストを充填する工程と、前記離型性フィルムを剥離する工程とを少なくとも有することを特徴とする回路形成基板の製造方法。

FIG. 1



凝集度 1.60

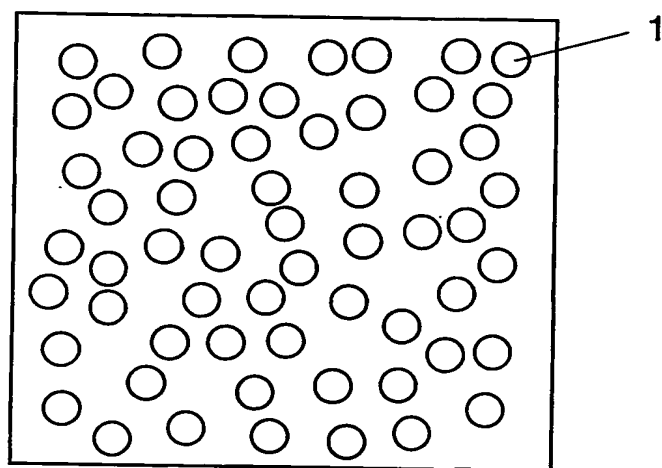
FIG. 2



凝集度 3.90

2/9

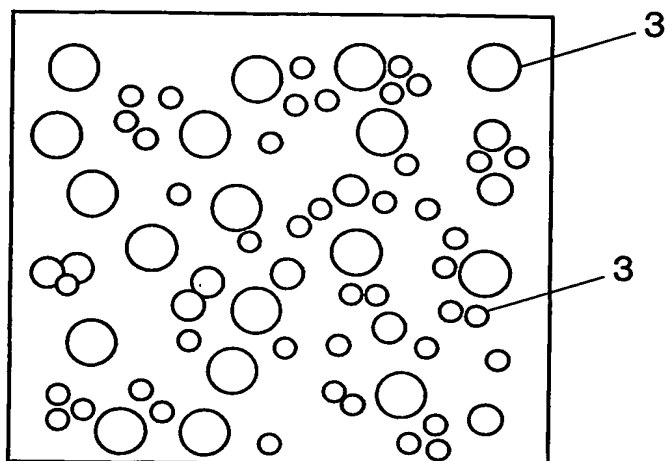
FIG. 3



凝集度 1.00

3/9

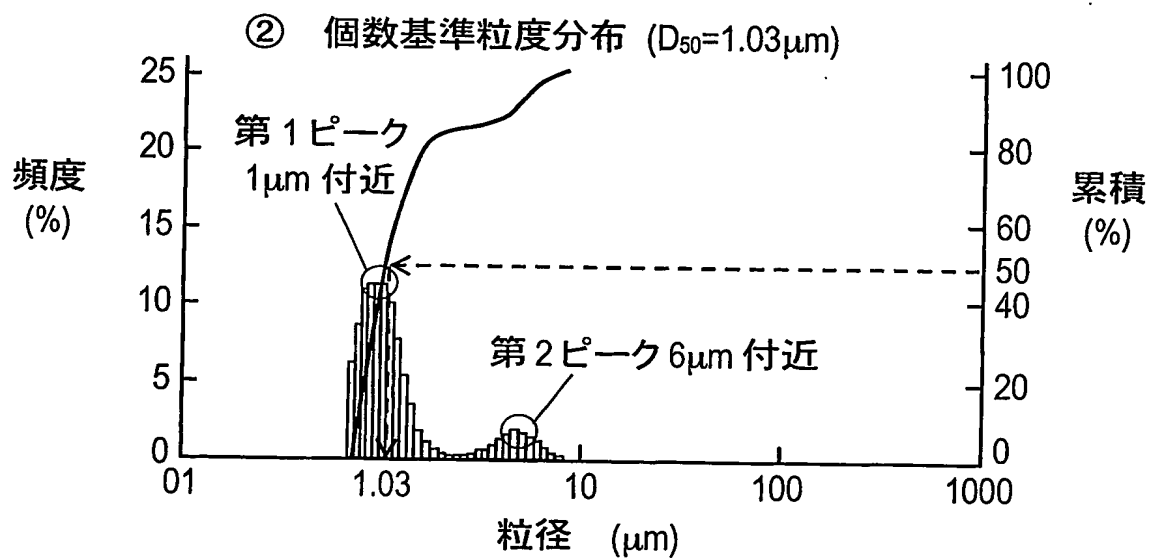
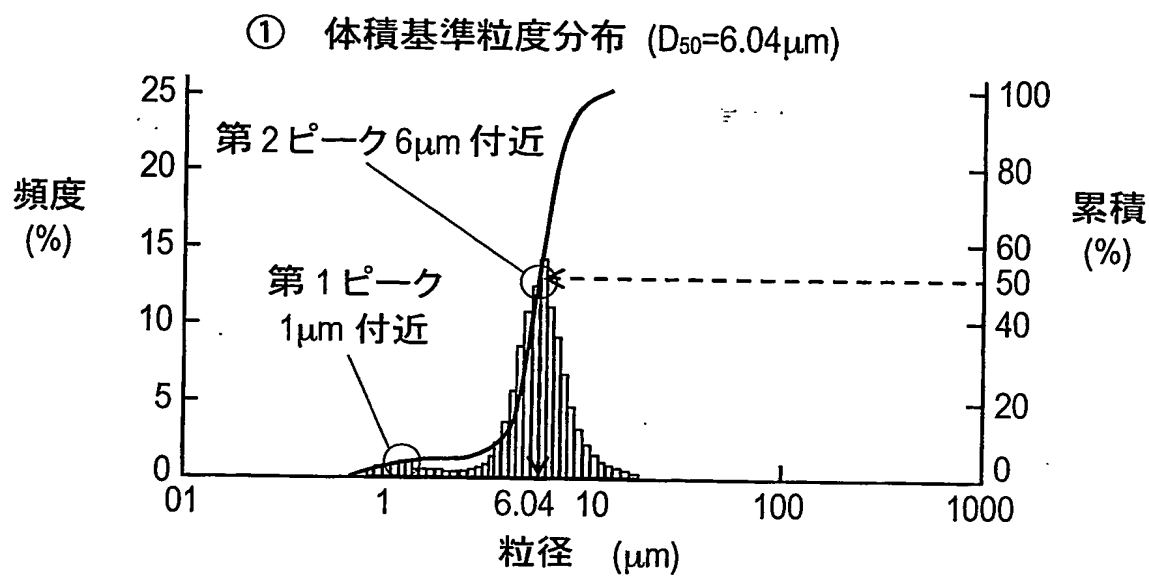
FIG. 4A





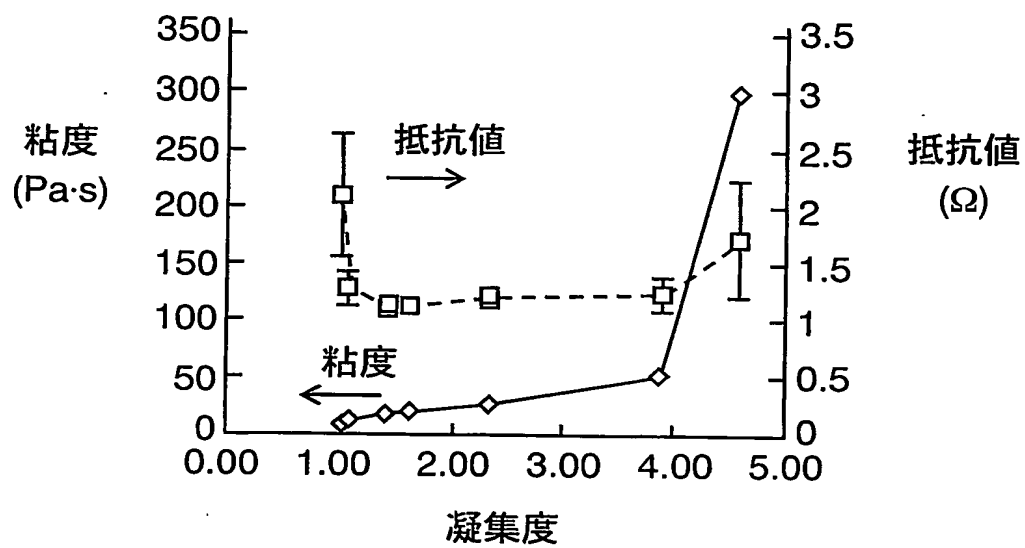
4/9

FIG. 4B



5/9

FIG. 5



6/9

FIG. 6A

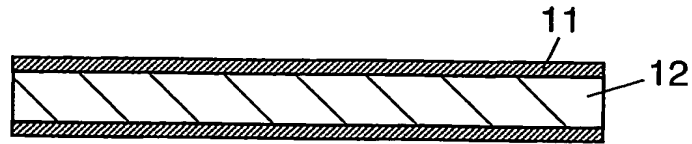


FIG. 6B

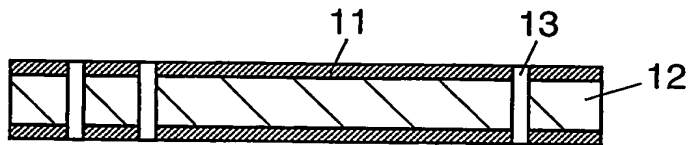


FIG. 6C

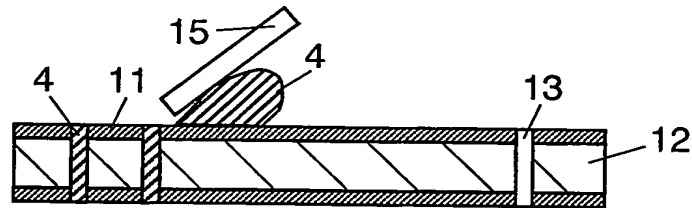


FIG. 6D

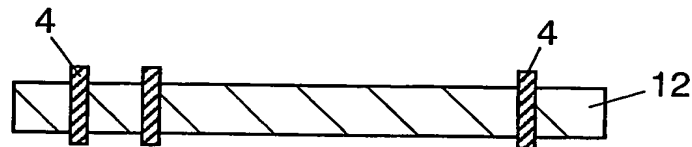


FIG. 6E

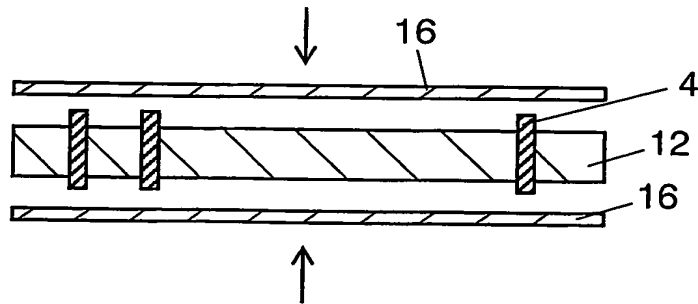
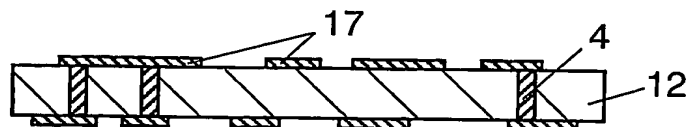


FIG. 6F



FIG. 6G



7/9

FIG. 7A

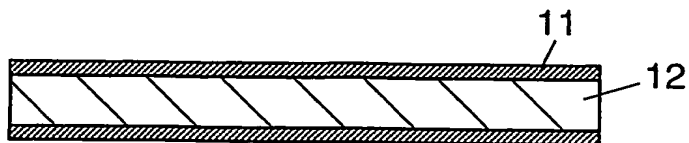


FIG. 7B

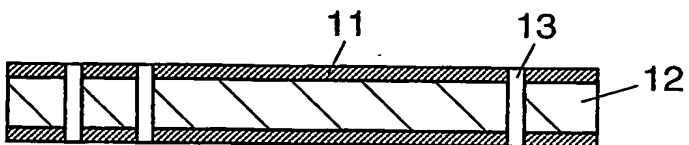


FIG. 7C

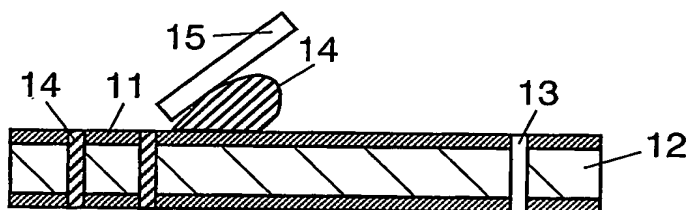


FIG. 7D

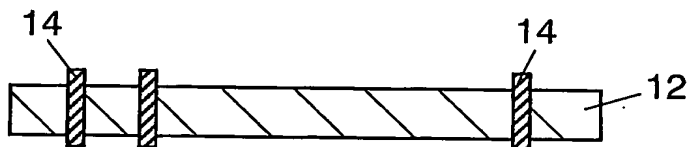


FIG. 7E

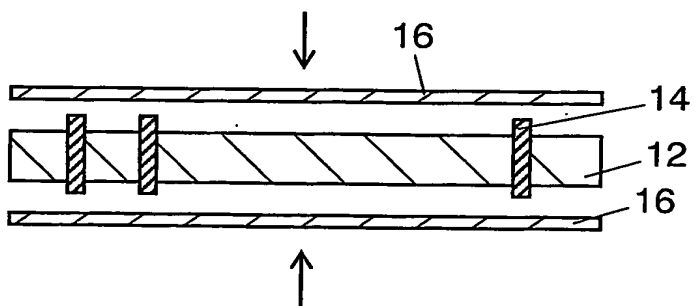


FIG. 7F



FIG. 7G

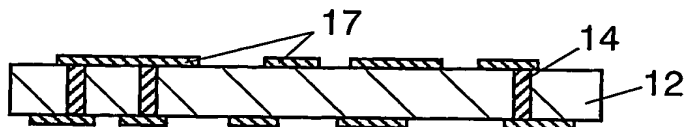
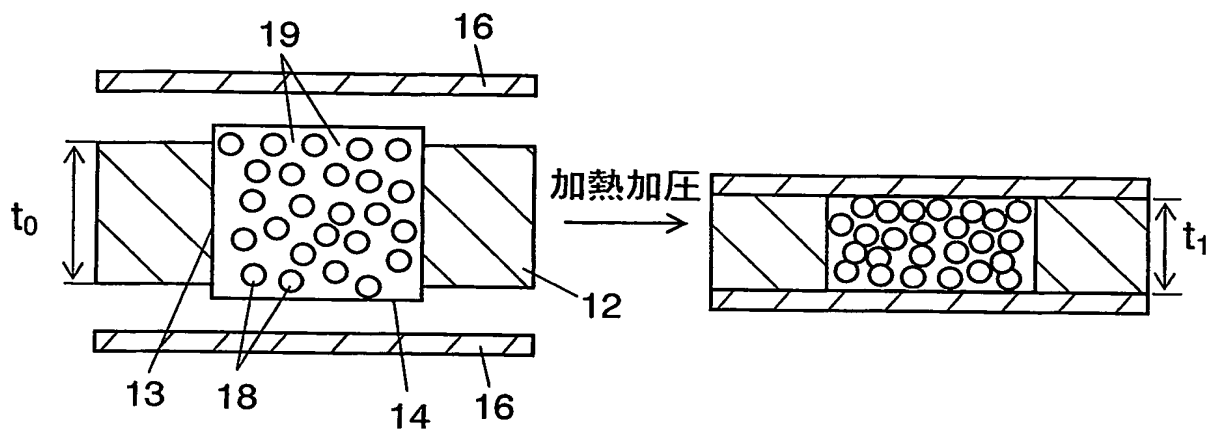


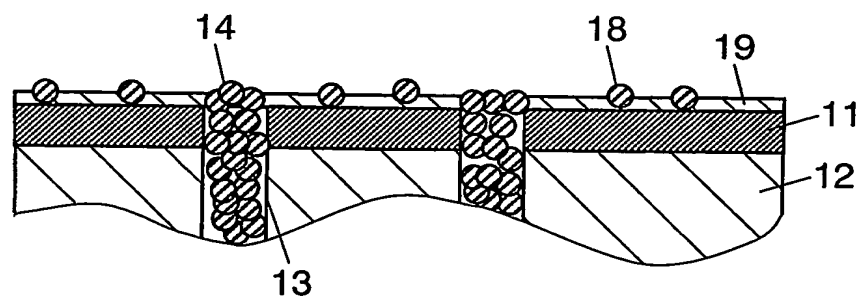
FIG. 8A

FIG. 8B



$$[\text{基材压缩率 } (\%) = (t_0 - t_1) / t_0 \times 100]$$

FIG. 9



9/9

## 図面の参照符号の一覧表

- 1 一次粒子
- 2 凝集粒子
- 3, 1 8 導電性粒子
- 4, 1 4 導電性ペースト
- 1 1 離型性フィルム
- 1 2 絶縁基板（プリプレグシート）
- 1 3 貫通穴
- 1 5 スキージ
- 1 6 金属箔
- 1 7 配線パターン
- 1 9 バインダー成分

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000460

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/20, H05K1/11, 3/40, 1/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/20, H05K1/11, 3/40, 1/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-47856 A (Sumitomo Metal (SMI) Electronics Devices Inc.), 12 February, 2004 (12.02.04), Par. Nos. [0013], [0014], [0016] to [0019], [0024] to [0030], [0034], [0035] (Family: none)	1-5, 7, 8, 13, 14, 18, 19, 28
P, X	JP 2003-268402 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Par. Nos. [0020] to [0022], [0033], [0025], [0057] to [0059], [0060], [0062], [0064]; table 1 (Family: none)	18-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 2004 (26.04.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000460

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2003-141929 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Par. Nos. [0014], [0016] to [0018], [0024] to [0026], [0028], [0037] (Family: none)	18-20
P,X	JP 2003-92024 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Par. Nos. [0011], [0015], [0017], [0026], [0030], [0053] to [0060]; Fig. 4 (Family: none)	18,19
X Y A	JP 8-279665 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 October, 1996 (22.10.96), Par. Nos. [0009] to [0013], [0022], [0023] (Family: none)	18,19 20 1-17,21-29
Y A	JP 2002-343135 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Par. Nos. [0003], [0004], [0011], [0014], [0029], [0033], [0038] (Family: none)	20 1,9,10,26, 27
A	JP 2000-297303 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Par. Nos. [0014], [0024], [0025]; Fig. 3 (Family: none)	6,17,21-24
A	JP 7-176846 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Claims 1, 4, 5, 17, 25, 26 & EP 651602 A1	1,7,8,10-12
A	JP 2002-332501 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 22 November, 2002 (22.11.02), Par. No. [0038] (Family: none)	26,27
A	JP 6-262375 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September, 1994 (20.09.94), Par. Nos. [0031], [0032]; Figs. 3, 4 & EP 576872 A1	29



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/20Int. Cl<sup>7</sup> H05K 1/11, 3/40, 1/09

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/20Int. Cl<sup>7</sup> H05K 1/11, 3/40, 1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2004-47856 A (株式会社住友金属エレクトロデバイス) 2004.02.12, 段落0013, 0014, 0016-0019, 0024-0030, 0034, 0035 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 13, 14, 18, 19, 28
PX	JP 2003-268402 A (信越化学工業株式会社) 2003.09.25, 段落0020-0022, 0033, 0025, 0057-0059, 0060, 0062, 0064, 表1 (ファミリーなし)	18-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4 X

9 3 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 6725

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-141929 A (三井金属鉱業株式会社) 2003.05.16, 段落0014, 0016-0018, 0024-0026, 0028, 0037 (ファミリーなし)	18-20
PX	JP 2003-92024 A (松下電器産業株式会社) 2003.03.28, 段落0011, 0015, 0017, 0026, 0030, 0053-0060, 図4 (ファミリーなし)	18, 19
X	JP 8-279665 A (松下電器産業株式会社) 1996.10.22, 段落0009-0013, 0022, 0023 (ファミリーなし)	18, 19
Y		20
A		1-17, 21-29
Y	JP 2002-343135 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.11.29, 段落0003, 0004, 0011, 0014, 0029, 0033, 0038 (ファミリーなし)	20
A		1, 9, 10, 26, 27
A	JP 2000-297303 A (株式会社村田製作所) 2000.10.24, 段落0014, 0024, 0025, 図3 (ファミリーなし)	6, 17, 21-24
A	JP 7-176846 A (松下電器産業株式会社) 1995.07.14, 請求項1, 4, 5, 17, 25, 26 & EP 651602 A1	1, 7, 8, 10-12
A	JP 2002-332501 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.11.22, 段落0038 (ファミリーなし)	26, 27
A	JP 6-262375 A (松下電器産業株式会社) 1994.09.20, 段落0031, 0032, 図3, 図4 & EP 576872 A1	29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**